

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-310989

(43) 公開日 平成5年(1993)11月22日

(51) Int. C1. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/26	1 0 2	7148-4 F		
B 0 1 D 71/26		8822-4 D		
C 0 8 J 9/26	C E S	7148-4 F		
H 0 1 M 2/16	P			
// C 0 8 L 23:06		7107-4 J		
審査請求 未請求 請求項の数 4				(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-111820

(22) 出願日 平成4年(1992)4月30日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 杉浦 克彦

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱
化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 半田 敬信

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】ポリエチレン多孔膜

(57) 【要約】

【目的】過熱時における自己閉塞性を有する電池用セパレーターを提供する。

【構成】粘度平均分子量(M_v) 500, 000以上の超高分子量ポリエチレンからなる多孔膜であって、該ポリエチレンの融点以上の温度で熱処理した時、透気度が1000秒/100cc以上となることを特徴とするポリエチレン多孔膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量 (M_v) 500,000 以上の超高分子量ポリエチレンからなる多孔膜で (a) 厚さ 1.0 ~ 5.0 μm、(b) 透気度 2.0 ~ 1,000 秒 / 100cc、(c) 空孔率 25 ~ 80%、(d) 破断点強度が縦方向、横方向とも 100 Kg/cm² 以上、(e) バブルポイント (BP値) 2 ~ 5 Kg/cm²、(f) 透水量 100 リットル / hr · m² · atm 以上、(g) 0.091 μm のスチレンラテックス粒子を 50% 以上阻止するポリエチレン多孔膜であって、該ポリエチレンの融点以上 200°C 以下の温度で熱処理した時、透気度が 1,000 秒 / 100cc 以上となることを特徴とするポリエチレン多孔膜

【請求項2】 175°C で熱処理した時、膜形状を維持していることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン多孔膜

【請求項3】 濾過膜として使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン多孔膜

【請求項4】 電池セパレーターとして使用することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレン多孔膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエチレン多孔膜に関する、詳しくは、気体、液体およびイオン透過性に優れ、高温での膜形状維持性が優れている超精密濾過膜および電池セパレーター用膜に敵したポリエチレン多孔膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 携帯用小型機器の発達にともない小型で高性能な電池が求められるようになってきた。リチウム電池は最も卑な金属であるリチウムを使うことにより発生起電圧が高く小型高性能電池用電極材としては非常に有用である。しかしリチウムは反応性が高く取扱いを間違えると大きな事故となる。リチウム電池においても過去に発火事故などの事例が発生しており安全性確保は重要な課題である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 セパレーターに高温膜形状維持特性が不足していると、短絡事故などで短時間に大電流が流れ、リチウム電池は発熱し、熱によるセパレーター破損での内部短絡による爆発、発火事故などが発生する危険性がある。セパレーターには電池内部温度が上昇した時、セパレーターの孔が熱により自動的に閉塞する性質（自己閉塞性）と高温になっても膜形状を維持し電極を隔てておく性質（高温膜形状維持特性）が必要とされる。

【0004】 ポリプロピレン製セパレーター膜は高温での形状維持性に優れているが、特にリチウム電池セパレーターとして使用する際、自己閉塞性を発現する温度が約 175°C でありリチウムの発火温度 180°C と接近し

ており危険である。また、セパレーター膜においては通常強度向上のために延伸を行うが、延伸した膜は高温膜形状維持特性が低くポリエチレン製では 150 ~ 160 °C、ポリプロピレン製では 180 °C 近辺で破断し、電極の隔離性に問題を生じる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意検討を行った結果、低温閉塞性が高く、高温膜形状維持特性を改良した上でセパレーターとしての基本的な特性を満足した膜を発明するに至った。

本発明は即ち粘度平均分子量 (M_v) 500,000 以上の超高分子量ポリエチレンからなる多孔膜で

(a) 厚さ 1.0 ~ 5.0 μm、(b) 透気度 2.0 ~ 1,000 秒 / 100cc、(c) 空孔率 25 ~ 80%、(d) 破断点強度が縦方向、横方向とも 100 Kg/cm² 以上、(e) バブルポイント (BP値) 2 ~ 5 Kg/cm²、(f) 透水量 100 リットル / hr · m² · atm 以上、(g) 0.091 μm のスチレンラテックス粒子を 50% 以上阻止するポリエチレン多孔膜であって、該ポリエチレンの融点以上 200°C 以下の温度で熱処理した時、透気度が 1,000 秒 / 100cc 以上となることを特徴とするポリエチレン多孔膜である。

【0006】 以下本発明を詳細に説明する。本発明のポリエチレン多孔膜の厚さは 1.0 ~ 5.0 μm であり、更に好ましくは 1.5 ~ 3.0 μm である。1.0 μm より薄い膜は絶対強度が小さく、製膜時の破断や電池加工後の膜破れなどが発生しやすく好ましくない。また、5.0 μm を超えた膜厚では透水量が小さくなったり、電池内に占めるセパレーターの割合が大きくなり電池の容量低下を起こすなど問題がある。透気度は 2.0 ~ 1,000 秒 / 100cc であり好ましくは 5.0 ~ 30.0 秒 / 100cc である。透気度が 2.0 秒 / 100cc 未満だと膜表面積に占める孔の割合（開孔率）が大きくなり膜の強度が低下する。1,000 秒 / 100cc より大きいとイオンの透過抵抗が大きくなりセパレーターとして使用できなくなる。

【0007】 しかし該ポリエチレンの融点（通常 135 °C 程度）以上で、通常は 200 °C 以下の温度に 1 ~ 2 分程度加熱されることによって 1,000 秒 / 100cc 以上となりイオン電流を遮断することができ、電池が短絡事故など発熱しても安全に電極反応を止めることができ。透気度が 1,000 秒 / 100cc より大きくなることは濾過膜としては濾過抵抗が大きくなりすぎ実用的でない。

【0008】 空孔率は 25 ~ 80% である。空孔率が 25% 未満だと孔構造が緻密すぎて濾過やイオン透過に不都合を生じる。80% より大きいと単位体積中に占めるポリエチレンの量が小さくなりすぎ強度が低下して好ましくない。破断点強度は縦、横どちらの方向にも 100 Kg/cm² 以上が必要である。これ未満だと膜製造時

や濾過膜をカートリッジ加工する際などに破断しやすく作業性が悪くなる。バブルポイントは $2 \sim 5 \text{ Kg/cm}^2$ 以上である。バブルポイントが 2 Kg/cm^2 未満だと孔構造が疎となり実用的でない。また 5 Kg/cm^2 より大きいと孔構造が緻密すぎて濾過やイオン透過の抵抗となり好ましくない。

【0009】透水量は $100 \sim 1500 \text{ リットル}/\text{hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}$ である。透水量が $100 \text{ リットル}/\text{hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}$ 未満だと濾過速度が遅く実用的でない。

$1500 \text{ リットル}/\text{hr} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{atm}$ より大きいと孔構造が疎となり電池セパレーターとして使用したとき電極同志が接触する危険がある。 $0.091 \mu\text{m}$ のスチレンラテックス粒子は 50% 以上を阻止する必要がある。 50% 未満だと濾過性能の点で十分に不要粒子を濾過できない。

【0010】本発明の多孔膜を得るのに好ましい方法としては、超高分子量ポリエチレンと可塑剤からなる組成物を溶融押出してシートを得、ついて該シートから可塑剤を除去して得られる多孔シートが供される。また熱処理には加熱ロール法、またはテンター方式等を用いることができる。このようにして得られた多孔膜の構造はフィブリルからなる網目状構造を有しているのが特徴である。

【0011】本発明に使用されるポリエチレンは重量平均分子量が $500,000$ 以上であるいわゆる超高分子量ポリエチレンであり、特に粘度平均分子量が $1 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$ のものが好ましい。また該ポリエチレンを 50% 以上含み分子量 $5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の他のポリオレフィン、変性ポリオレフィンを含んでもよい。

【0012】分子量が低すぎると可塑剤と均一混練することが困難で微細孔構造を有する多孔膜を得ることができない。また安定したシート成形が不可能となる。次に可塑剤としてはポリエチレンとの相溶性がよく、沸点が該ポリエチレンの溶融成形温度($\sim 250^\circ\text{C}$)以上でしかもシート成形中に蒸散が起こりにくい様、蒸気圧が低いことが必要条件である。

【0013】さらに、製品の途中段階で得られるポリエチレンと可塑剤からなるシートの安定性、取扱の容易さを考慮すると具体的には流動パラフィン、固形パラフィン、ステアリルアルコール、セチルアルコール等が望ましい。特に常温で固体であるものは取扱上非常に有用である。これら可塑剤と超高分子量ポリエチレンとは通常のミキサーで混合された後、一旦溶融混練により均一混練、ペレット化した後シート成形に供されるが、特にステアリルアルコールは細かい顆粒状の製品を使用することができ、粉末状である超高分子量ポリエチレンと機械的なブレンドをすることが容易であり、このまま押出機供給部に供給することにより安定した押出成形が可能である。さらに本組成に熱安定剤、酸化防止剤、着色剤などを添加しても構わない。

【0014】超高分子量ポリエチレンと可塑剤との比率は通常、重量比で超高分子量ポリエチレン/可塑剤=10/90~40/60であり、好ましくは15/85~35/65の範囲である。ポリエチレンの比率が低すぎると、押出機における押出状態が不安定となり良好なシートを得ることができない。またポリエチレンの比率が高すぎると粘度が大きくなり過ぎ、ダイス部分での流れが不安定となり安定したシートを得ることが不可能となる。これら組成物を一旦溶融混練してペレット化したものにはシート成形時に該ポリエチレンと可塑剤の分級を防止することができ成形安定性の向上につながる。

【0015】シートの成形はポリエチレンと可塑剤を溶融混練したペレットまたはポリエチレンと可塑剤を機械的にブレンドした混合物を押出機に供給し、次に均一な溶融状態とし、適宜選択されたダイスからシート状に押し出すことによって行う。通常Tダイ成形品シートの厚みは $0.03 \sim 0.5 \text{ mm}$ で、好ましくは $0.03 \sim 0.08 \text{ mm}$ である。

【0016】この際、シートに延伸を加えず、分子配向をなるべく起さないように成形する事が望ましい。次に行う可塑剤の除去(抽出)は可塑剤の溶解度が高く、易揮発性溶剤による抽出法が望ましい。易揮発性溶剤としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、三フッ化エタン等のハロゲン化炭化水素系、メタノール、エタノール、プロパン等のアルコール系が挙げられ、全量可塑剤を除去し、その後乾燥により揮発性溶剤を除去することにより多孔性のシートを得る。この多孔性シートに残存する可塑剤含有率は1重量%未満にするのが好ましい。可塑剤の除去は除去効率をよくするため常温以上で行うのが望ましい。

【0017】上記多孔シートはそのままでも十分多孔化させセパレーターとして使用することが可能であるが、さらに温度による収縮を防止するために熱処理をすることが出来る。工業的には加熱ロール法、テンター法等があり、熱処理温度は高温の方が望ましいが、該ポリエチレンの融点以上になると孔が閉塞して透気度が大幅に上昇して好ましくない。加熱ロール法の場合、融点以下、好ましくは 130°C 以下で熱処理を行うのが好ましい。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り下記の実施例に限定されるものではない。実施例における試験方法は次の通りである。

1. 透気度(単位:秒/ 100 cc) JIS P 81
17
2. 空孔率(%) = 空孔容積/多孔膜容積 × 100%
3. 破断強度(単位: Kg/cm^2) JIS K 67
81
4. バブルポイント(BP) JIS K 3832

5. 透水量（単位：リットル／hr・m²・atm）
アミコン社製 8010型セルを使用し、差圧 1kg/cm²温度 23℃にて測定

6. 孔径測定（スチレンラテックス阻止率） ダウ社製
重量平均粒径 0.091 μm、0.212 μmのスチレンラテックス粒子を水に分散させ、アミコン社製 8010型セルをしようして差圧 1Kg/cm²にて透過試験を実施しその前後のスチレンラテックス濃度をUV計で測定してその阻止率を次の式で求めた。

【0019】

【数1】阻止率(%) = (透過前の濃度 - 透過後の濃度) / (透過前の濃度) × 100

実施例1

粘度平均分子量 2×10^6 のポリエチレンパウダー（融点 135℃）20重量部と粒状のステアリルアルコール 80重量部のドライブレンド物を押出機に供給して 240℃で混練しながら連続的に幅 50mm、ダイクリアランス 0.2 mm の T ダイより押し出して厚さ 0.07 mm のシートを得た。

【0020】このシートを 60℃のイソプロピルアルコール浴でステアリルアルコールを抽出し、ポリエチレン多孔膜を得た。この膜の物性は

- (a) 膜厚 47 μm
- (b) 透気度 105 秒 / 100cc
- (c) 空孔率 67%
- (d) 破断点強度 170 Kg/cm² (縦方向)、1

20 Kg/cm² (横方向)

(e) バブルポイント 3.4 Kg/cm²

(f) 透水量 400 リットル / hr · m² · atm

(g) スチレンラテックス阻止率 (SR 阻止率) 98%以上

であった。
【0021】この膜を熱風循環オーブン中 150℃で 1 分間加熱したものの透気度は測定不能 (1200 秒 / 100cc 以上) であった。さらにこの膜を 175℃で 1

分間加熱処理しても膜形状は保持されたままだった。

実施例2

実施例1で得られた膜厚 47 μm のポリエチレン製多孔膜を表面温度 120℃の加熱ピンチロールを用いて 30 秒間熟処理して 33 μm の膜を作成し、多孔膜を得た。この膜の物性を表-1 に示す。

比較例1

粘度平均分子量 4.5×10^6 のポリエチレン（融点 128℃）を使用する以外実施例1と同様に行い膜を作成した。この膜の 0.091 μm スチレンラテックス除去率は 45% となった。

比較例2

実施例1で作成した多孔膜を表面温度 140℃（融点 + 5℃）の加熱ロールを用いて 30 秒間熟処理を行った。この膜の物性を表-1 に示す。

【0022】

【表1】

表-1

	膜厚	透気度	空孔率	破断点 強度 (縦)	破断点 強度 (横)	B P 値	透水量	S R 除 去率	熱処理後の の透気度	175°C での膜形状
実施例 1	4.7	105	67	170	120	3.4	400	98	>1200	形状維持
実施例 2	3.3	86	45	250	150	3.4	580	98	>1200	形状維持
比較例 1	4.7	25	65	120	100	2.3	800	45	-	溶融破断
比較例 2	2.1	1200	25	260	170	8.0	30	>99	-	形状維持

【0023】

【発明の効果】本発明によれば低温閉塞性に優れ、しかも高温まで膜形状を保持した多孔膜を作成することが出

来る。この膜により安全性に優れた電池用セパレーターを供することができる。